

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007701871

WPI Acc No: 1988-335803/*198847*

XRAM Acc No: C88-148623

XRFX Acc No: N88-254432

**Magnetic toner - prep'd. by suspension polymerising monomer composite
contg. polymerisable monomer and magnetic member treated with silane
coupling agent**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63250660	A	19881018	JP 8784866	A	19870408	198847 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8784866 A 19870408

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63250660	A	16		

Abstract (Basic): JP 63250660 A

Prepn. of magnetic toner comprises suspension polymerisation of monomer composite having at least polymerisable monomer and magnetic member. The magnetic member has 0.05-1.5 wt.% of silicon to iron-element, and is treated with silane coupling agent. Pref. the agent is gamma-chloropropyltrimethoxy-, gamma-mercaptopropyl, trimethoxy, methyltri(m)ethoxy, vinyl triacetoxy, or vinyl trimethoxy silane, etc. 0.1-10% (0.5-5% pref.) of the agent is used to 100% of magnetic member. The magnetic member is ferromagnetic element, alloy or cpd. having ferromagnetic element, partic. the ferromagnetic element, having specific amt. of silicon pref. e.g. iron such as magnetite, ferrite, etc. alloy or cpd. e.g. cobalt, nickel, manganese, etc.

USE/ADVANTAGE - Magnetic toner with improved dispersing property of magnetic member, and developing property, can be obt'd.

0/0

Title Terms: MAGNETIC; TONER; PREPARATION; SUSPENSION; POLYMERISE; MONOMER; COMPOSITE; CONTAIN; POLYMERISE; MONOMER; MAGNETIC; MEMBER; TREAT; SILANE; COUPLE; AGENT

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B05; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0008 0205 0206 0211 0231 2307 2432 2439 2440 3252 2728
2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 031 04- 229 303 42- 431 438 445 47& 477 54& 546 597 600 658 659
725

Derwent Registry Numbers: 5093-U; 5254-U; 5255-U; 5399-U; 5402-U



⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A)

昭63-250660

⑭ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内登録番号

⑮ 公開 昭和63年(1988)10月18日

G 03 G 9/08

3 0 2

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑯ 発明の名称 磁性トナー

⑰ 特 願 昭62-84866

⑱ 出 願 昭62(1987)4月8日

⑲ 発 明 者	兵 主	宮 彦	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	池 田	武 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	藤 裕 典		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人	弁理士 猿渡 章 雄			外2名

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

少なくとも負電性担体と、磁性体を含む単
独担体組成物を混合してなるトナーであって：

前記磁性体が、炭素黒を基質としてケイ素炭
素 0.05～1.5重量%含有し、且つシラン
カップリング剤で処理された磁性体からなること
を特徴とする磁性トナー。

3. 発明の脚注等

技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録
法において用いられる磁性トナーに関する。

背景技術

従来、電子写真法としては、米国特許第2,2
97,681号明細書、特公昭42-23810
号公報(米国特許第3,686,383号明細
書)及び特公昭43-24746号公報(米国特
許第4,071,381号明細書)等に開示され

ている如く、多数の方法が知られている。

この電子写真法は、一般には、感光電性物質を
利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像
を形成し、次いで該潜像をトナーで顕像を行なっ
て可視像とし、必要に応じて、該可視像にト
ナー顔料を転写した後、加熱、圧力等により定着
し、複写を繰り返すものである。

静電潜像をトナーを用いて可視像化する顕像方
法も種々知られている。例えば米国特許第287
4083号明細書に開示されている磁気ブラシ
法、同第2818982号明細書に開示されてい
るカスケード顕像法、及び同第2321776号
明細書に開示されているパウダークラウド法、フ
ォーブラシ顕像法、磁体顕像法等、多数の顕像法
が知られている。これらの顕像法において、特に
トナー及びキャリアを主体とする顕像法を用いる
磁気ブラシ法、カスケード法、磁体顕像法などが
広く実用化されている。これらの方法は、いずれ
も比較的安定に良質の転写像を得る優れた方法がある
が、その反面、キャリアの劣化、トナーとキャリ

が提案されている。この懸濁重合法においては、重合性モノマー、磁性体の着色剤（更に、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解又は分散せしめた単量体系（単量体組成）を、懸濁安定剤を含有する水相（すなわち連続相）中に投入し、攪拌下に、造粒・重合する。

この重合方法においては、粉砕工程が全く含まれないため、トナーに脆性は必要ではなく、また得られたトナーの形状も球形であるために、流動性に優れるという利点がある。

しかしながら、磁性体は一般的に親水性であるために、重合性モノマー（親して親油性を示す）への均一な分散は困難であり、また、生成した重合トナー自体の粒度分布もブロードとなるため、磁性体含有量の少ないトナー粒子や、該含有量の多いトナー粒子の生成が見られ、かぶりの増大、画像濃度の低下等の原因となっている。

媒体中に分散、懸濁するに際し、例えば高速回転するタービンとステーターとを有するホモミキサー、ホモジナイザー等を使用すると、磁性体含有量の異なった液滴（単量体組成物粒子）が生成し、時には磁性体含有量の非常に少ない液滴も生成し、結果的にブロードな粒度分布を有する重合トナーしか得られなかったものと考えられる。

この様に、磁性体の含有量の異なったトナー粒子を含む磁性トナーは、各磁性トナーの摩擦帯電電荷が極端に異なるため、現像剤のコーティングの均一性や現像容易性に影響を与え、通読耐久等によって、画像濃度の低下や画質の劣化をもたらしていたと推定される。

発明の目的

本発明の目的は以上の如き問題点を解決した磁性トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、磁性体の分散性が良好で現像特性に優れた磁性トナーを提供することにある。

例えば、特開昭55-28019号公報、特開昭57-81271号公報では、チタンカップリング剤で磁性体処理する方法、開昭58-9153号公報ではシランカップリング剤で磁性体処理する方法が開示されている。

しかしながら、これら従来の方法によっては、未だ重合トナー中の好ましい磁性体の分散性は得られていない。

本発明者らの検討によれば、水に代表される媒体中に実質的に非相溶性の重合性単量体系を分散、重合させて磁性トナー粒子を得る方法においては、該重合性単量体系中の磁性体の分散が非常に重要となる。

この点に関して、従来の懸濁重合法によりトナーを調製するに際し、単にシランカップリング剤で処理した磁性体を重合性単量体中に分散させた場合、単量体組成物中における磁性体の分散が不均一であったため、重合性単量体組成物を水性分散

発明の概要

本発明者は鋭意研究の結果、従来の磁性体処理法において処理磁性体の好ましい分散性が得られなかったのは、磁性体表面の改質に実際に寄与する処理剤の割合が低かったためであることを知見し、更には、磁性体に特定量のSi元素を含有させることが、該磁性体の磁気特性を低下させることなく、かえって、シランカップリング剤との組合せにおいて、その表面改質効果を著しく高めるとともに、重合トナー中における磁性体の分散性を著しく向上させ、上記目的の達成に極めて効果的であることを見出した。

本発明の磁性トナーは、このような知見に基づくものであり、より詳しくは、少なくとも重合性単量体と、磁性体とを含む単量体組成物を懸濁重合してなるトナーであって：前記磁性体が、鉄元素を基準としてケイ素元素を0.05～1.5重量%含有し、且つシランカップリング剤で処理された磁性体からなることを限とするものである。

本発明のトナーにおいて前述した効果が達成される理由は、必ずしも明確ではないが、本発明者の知見によれば、以下のように推定される。

すなわち、従来の電性適合トナー製造方法において、例えばチタンカップリング剤を用いた場合、一度に該チタンカップリング剤は電性体を含む大部分の白粉粉体に対して良好な適応性を示し、粉体の荷電状態に対する分散性向上に対してかなり効果がある。しかしながら、このチタンカップリング剤の反応は可逆的であり、例えば、チタンカップリング剤処理後の電性体がステレンモノマーのような非電体中で加えられた場合、該チタンカップリング剤が電性体表面から離れるため電性体の分散性低下が生ずる。かかる問題を防止するために、一度的には、チタンカップリング剤を少量に使用し、このような分散性の低下を防ぐことが行なわれている。しかしながら、この方法は、コストが高くなるもののみならず、トナーの電性適応に悪影響を与える恐れがあるため、好ましくない。

一般本性の特性から表面昇降への移行が少ないため、電性体の表面内での均一分散性に乏しく、電性体含有量が真真正正に均一で、且つ界面電荷性の良好な電性トナーが得られるものと推定される。

以下、本発明を更に詳しく説明する。以下の説明において、単位を略す「部」および「％」は特に示さない限り重量部とする。

発明の具体例

本発明において、非電体組成物中に含有させる電性体としては、炭素黒を主成分としてケイ酸元素を0.05～1.5％含む、且つシランカップリング剤でその表面が処理されていることにより、表面の少なくとも一部が上記シランカップリング剤に凸く反応生成物で覆われている電性体を用いる。

本発明におけるカップリング剤と上記電性体との反応においては、前述するように、水に対する電性体の抱合能が上記反応により大きくなることから、反応していることが推定される。

一方、シランカップリング剤は一般に不可逆性の反応を起こし、電性体と反応したシランカップリング剤は、ステレンモノマーのような非電体中で加えられた場合も、電性体表面から離れることはない。しかしながら、このシランカップリング剤は、適応できる白粉粉体の範囲がかなり狭いという欠点を有していた。

これに対して、本発明において用いる特定のケイ酸含有物を有する電性体は、シランカップリング剤との組合せにおいて良好な表面改質効果を実現する。これは、本発明で用いる特定の電性体表面に過剰の分布密度で存在するシラノール基(Si-OH)が、電性体自体の導電性を低下させることなく、しかもシランカップリング剤の官能基と選択的に、且つ(不可逆的に)強く反応するためと推定される。

本発明においては、このような特定の処理電性体を用いるため、適合性非電体系中における電性体の分散が良好となり、しかも処理剤自体の損失

本発明において、シランカップリング剤としては、公知のもの(例えば炭素、シリカ、ガラスの表面改質に用いられていたもの)を特に制限なく用いることができ、例えば、

γ-(3-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、

γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、

γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、

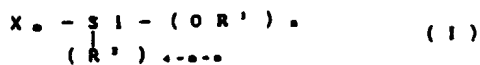
γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン、オフェニルジエトキシシラン、

等を用いることができる。

なお、本発明者の知見によれば、水性媒体中で分散、混合させる方法においては、電性体の処理に用いるカップリング剤等の処理剤の官能基の

性質が重要であり、あまりに親水性の強い官能基を有する処理剤を用いることは、これにより処理された磁性体が液滴界面に移行し易く、該処理剤の官能基の性質に基づいて、トナーの摩擦帯電特性が変化するため、好ましくない。

このような点からは、本発明において、シランカップリング剤としては、下記一般式(1)で示されるシラン化合物を用いることが好ましい。



上記一般式(1)において、Xはアルキル基(好ましくは、炭素数1~30)又はアルケニル基(好ましくは、炭素数1~30)、又はフェニル基を示すが、これらはメルカプト基、クロル基又はアシルオキシ基で置換されていてもよい。Xにおけるこれらメルカプト基等の置換基の置換位置は、炭素鎖の途中であってもよいが、末端であることが好ましい。

R¹はアルキル基(好ましくは炭素数1~30)又はアセチル基を示す。このR¹は、

γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、
ビニルトリメトキシシラン、

γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、

γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
ステアリルトリメトキシシラン、
ジフェニルジエトキシシラン、
等が挙げられる。

本発明において、上述したようなシランカップリング剤は、(未処理)磁性体100部に対して、好ましくは0.1~10部(より好ましくは0.5~5部)用いられる。

このカップリング剤の上記使用量が0.1部未満では、このカップリング剤使用による効果が認められず、一方該使用量が10部を超えると、磁性体との反応に関与しないカップリング剤が生じ易くなるため、好ましくない。

上述したカップリング剤は、必要に応じて、2種以上のシランカップリング剤の組合せとして用いてもよい。

-Si-(OR¹)_n。が加水分解によりシラノール基を与えるような基であれば足りる。

R¹は、メチル基、エチル基等の炭素数4以下の低級アルキル基を示す。

mは1又は2の整数、nは2又は3の整数であって、3 ≤ m + n ≤ 4の関係を有するものである。

これらのシラン化合物(1)は一般に知られている合成法で合成してもよく、また市販されているシランカップリング剤をそのまま用いてもよい。

本発明に好ましく用いられる上記一般式(1)で示されるシランカップリング剤(A)としては、より具体的には、例えば、

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、

ビニルトリアセトキシシラン、

以上において、本発明に用いるシランカップリング剤について説明したが、次に、このシランカップリング剤との組合せにおいて好適な分散性を与えるケイ素元素含有の磁性体について説明する。

この磁性体としては(シランカップリング剤処理前の状態で)、鉄元素を基準として、ケイ素元素を0.05~1.5%含有する磁性体を用いる。

このケイ素元素含有率が0.05%未満では、シランカップリング剤による処理効果が不充分となり、一方、この含有率が1.5%を超えても、シランカップリング剤による処理において、それ以上の効果が望めない。

本発明に使用する磁性体としては、強磁性の元素、これらを含む合金ないし化合物の粉末であって、その中に定量のケイ素元素を含有しているものが好ましく用いられる。例えば、マグネタイト、γ-酸化鉄、フェライトなどの鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、そ

の他の無機性合金など従来より無機材料として知られているものであって、その製造過程で、ケイ素元素を含有させたものが好ましく採用される。なかでも、製造過程で、ケイ酸又はケイ酸塩の形でケイ素化合物を含有させることにより、ケイ素元素を含有させた無機化合物が、特に好ましく用いられる。

本発明において無機体中のケイ素元素の含有量は、次のような方法により求めることができる。

すなわち、例えば、5gのビーカーに約3gの無機イオン水を入れ、45〜50℃になるようにウォーターバスで加温する。一方、約4000ppmの無機イオン水でスラリーとした無機体（例えば無機酸塩）約25gを、約3200ppmの無機イオン水で希釈しながら、無機イオン水とともに上記5gビーカー中に加える。

次に、溶液を約50℃、攪拌スピードを約300rpmにしながら、約20分間の1272nmを加え、無機体の溶解を開始する。このとき、無機

体濃度は約5g/L、溶液水相濃度は約3g/Lとなっている。無機体が、すべて溶解して透明になるまで攪拌した後、0.1μmロメンブランフィルターで濾過し、ろ液を採取する。このろ液中の無機元素及びケイ素元素の量を、プラズマ誘発分光法（ICP）によって測定する。

ケイ素元素の含有率は、このプラズマ誘発分光法による測定値に基づいて次式により計算される。

ケイ素元素の含有率（％）

$$= \frac{\text{ケイ素元素濃度 (ppm)}}{\text{無機元素濃度 (ppm)}} \times 100$$

このような無機粒子としては、粒径（SEI粒径による一次粒径）が0.05〜5μm（より好ましくは0.1〜1.0μm）である無機酸塩粒子が好ましく用いられる。小粒径（例えば平均粒径5μm以下の）トナーを生成する場合には、粒径0.5μm以下の無機酸塩粒子を使用することが好ましい。

この無機酸塩の含有量は、（未反応無機体に換

算して）、無機体組成物（無機酸塩を含有）100g中に、10〜80g（更には20〜50g）であることが好ましい。

また、本発明に用いる（未反応）無機体（例えば酸塩）のBET比表面積は、0.5〜20m²/gが良く、特に、2〜20m²/gであることが好ましい。

本発明に用いるケイ素元素含有無機体の好ましい組成たる無機酸塩の製造方法について、以下にやや詳しく説明する。

すなわち、第一級シリケート中のF^o・⁺/F^o・⁺の比が30〜100（より好ましくは40〜80）に調整された第一級シリケートに、ケイ酸化合物を加え、ついで当量以上のアルカリで中和して水酸化第一級シリケートを得、この水酸化第一級シリケートを酸化せしめることにより、ケイ素元素を含有する無機酸塩が製造される。

この場合、生成した無機酸塩粒子が、ケイ酸成分を粒子の表面に中心部に有し、粒径分布が良く均一且つ分散性が優れている粉末である。

が本発明者により知見されている。

更に、過塩素酸酸化法による製造によれば、ケイ酸成分を含有した無機酸塩粒子が、主に八面体層状粒子から形成され、球状粒子を殆ど含まないことが本発明者により知見されている。

無機第一級シリケートの第一級シリケートを、当量以上のアルカリ水相中で中和して得た水酸化第一級シリケートを、80℃以上、例えば75〜85℃の温度範囲で過塩素酸酸化をし、無機酸塩を製造する方法に於て、Si/F^oの質量比で0.05〜1.5程度とるようにケイ酸化合物を酸化反応的又は酸化反応初期に添加することにより、粒径分布の優れた、分散性の優れた無機酸塩が生成される。生成した無機酸塩は、次いで乾燥を除去し、100〜150℃で焼結することにより、粒子形状の均一な粉末として得られる。

生成する無機酸塩粒子の大きさは、第一級シリケート中のF^o・⁺/F^o・⁺の比によって、容易に制御可能である。

アルカリを用いて反応させて水酸化第一鉄を生成させ、生成した水酸化第一鉄を酸化して磁性酸化鉄を製造する場合、生成した水酸化第一鉄スラリー溶液は、 pH 9.0以上であることが好ましい。こ

磁性酸化鉄粒子が、八面体形状以外の形状の粒子を多数含 傾向があり、好ましくないからである。一方、アルカリを過剰に加えた場合には、粒度分布が広がる傾向がある。したがって、粒度分布をシャープに維持し、八面体形状粒子を多数形成するためには、水酸化第一鉄スラリーの pH が9以上（より好ましくは10以上）であり、且つ使用するアルカリは、第一鉄塩1当量あたり1.10当量以下（より好ましくは1.05当量以下）となるように反応を調整することが好ましい。

添加するケイ酸化合物の量は、第一鉄塩中の鉄元素に対し（ Si/Fe の比として）、0.05重量%未満では望ましい粒子特性の改善効果が得

次に、上述したケイ酸含有磁性体を、シランカップリング剤で処理する方法について述べる。

本発明に用いる表面処理磁性体は、以下のような方法により得ることが好ましいが、下記の方法に限定されるものではない。

（第1法）

トルエン、キシレン、ベンゼン等の溶剤中で磁性体を処理し、処理した磁性体を単量体組成物中に加える方法

(a) これらの溶剤中に磁性体を分散してスラリー状とし、分散後のスラリーにカップリング剤を加え、加温してカップリング剤処理をする。

処理終了後、溶剤を蒸発、又は遠心分離により除去することにより処理磁性体を得る。

(b) カップリング剤を先に溶剤に溶解せしめ、後にこの溶液に磁性体を添加・分散し加温処理して処理磁性体を得る。

これらの(a)～(b)の方法における反応温度は、50～100℃であることが好ましく、反応時間は5～120分程度であることが好まし

の粒子表面への残留が増して好ましくない。

尚、上記添加に用いるケイ酸化合物としては、市販のケイ酸ソーダ等のケイ酸塩類、ケイ酸塩類の加水分解等で生じるゾル状ケイ酸等のケイ酸が

り、硫酸アルミニウム、アルミナ等のその他添加剤を加えても良い。

第一鉄塩としては、一般的に、硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等の利用も可能である。

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法においては、一般に、反応時の粘度の上昇を防ぐ点、及び、硫酸鉄等の第一鉄塩の溶解度から鉄濃度0.5～2.0g/lが好ましく用いられる。一般に、硫酸鉄の濃度が低いほど製品の粒度が細くなる傾向がある。又、反応に関しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい傾向がある。

い。

（第2法）

重合性単量体中で磁性体を処理する方法

(a) カップリング剤を加えた重合性単量体中に磁性体を加えてスラリー状とし、攪拌下に加温し、カップリング剤処理をする。

(b) 磁性体を重合性単量体中に分散したスラリーにカップリング剤を添加し、加温下に処理をする。

上記(a)～(b)の方法においては、反応温度は50～80℃であることが好ましく、反応時間は5～60分程度であることが好ましい。

上述した第1法と第2法との方法において、コスト的な点、および処理後の磁性体の取扱いが容易な点からは、「第2法」の方法がより好ましい。

本発明においては、上記のように処理した磁性体の重合性単量体系中での分散が良好であり、また、処理剤自体の脱油性が強いという特性から、

短周期活性体の溶出昇温への移行が少なく、溶出内
で均一に分散した単量体組成物粒子が得られ、更
には、活性体含有量が真質的に均一で、印刷特性
の良好な感光トナーが得られるものと認定さ
れる。

本発明においては、上述したようにカップリン
グ間で抽出した後の活性体の回収性の問題は、イ
オン交換水に対する抽出率として、室温（20～
25℃）で、70～150%抽出（又はは80～
150%抽出）であることが好ましい。

本発明において、抽出短周期活性体の抽出率は、
以下の方法により測定される。

すなわち、前述の方法により得られた短周期活
性を含有スラリーを、ガラス瓶上に均一に塗布
し、その抽出液、又は真空乾燥することにより、
抽出又は単量体を回収させる。このようにして得
られた短周期活性体からなる抽出液、イオン交換水
液を、本抽出率が1～200になるようにして得
とし、室温（20～25℃）で上記抽出とイオン
交換水との抽出率を固相分収率法で抽出、抽出率

計を用いて測定する。

以上において本発明の単量体組成物中に含有さ
せる活性体について説明したが、本発明において
は、各段に応じて（本発明の目的に反しない範囲
で）、他の着色剤（例えば従来公知の熱固性染料を
い、本短周期活性体をも包含する口で用いる）を
単量体組成物中に含有させてもよい。この「他の
着色剤」の単量体組成物中の含有量は、本発明に
用いる短周期活性体（本短周期活性体に換算して）
100部に対して、10部以下（又はは5部以
下）であることが好ましい。

本発明において、上述したような短周期活性体
を含有する単量体組成物を水性分散媒体中で過渡す
るに因しては、例えば高圧分散するタービンとス
ターターをもつホモミキサー、ホモナイザー等
により過渡せしめる。一般に、単量体組成物粒子
が30μ以下の大粒さを有する細に分散過渡、
時間を短縮することが好ましい。固液比は、ター
ビンの周速が10～300rpmとなるように用い
ることが好ましく、過渡時間は特に限定はない

が、5～80分が好ましい。

過渡工程時の抽出は、単量体組成物が抽出1～
100万cps（センチサイズ）、好ましくは10
～10万cpsになる抽出に口回すると、単量体組
成物粒子の抽出を1～20μにすることがで
き、自動的に抽出平均抽出1～20μの抽出
用トナーを回収し得る。回収分収率法としては過
渡液または水を主成分とする水性媒体を使用する
ため、分散口の抽出は、20～80℃（又はは
40～70℃）に回収されていることが好まし
い。

分散液においては、単量体組成物の100部
に対して、回収分収率が200～1000部
存在することが好ましく、口回分収率法
は、適合性単量体組成物の量を基にして、1
～20部（又はは1～10部）使用され
ることが好ましい。

次に、前述した短周期活性体とともに単量体組成
物を組成する各成分について説明する。

本発明で採用される適合性単量体は、 $\text{CH}_2=\text{C}$
／＼を有するモノマーであり、以下のモノマー
があげられる。すなわち、スチレン、 α -メチル
スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチ
レン、 β -メトキシスチレン、 β -フェニルスチ
レン、 β -クロルスチレン、3,4-ジクロルスチ
レン、 β -エチルスチレン、2,4-ジメチル
スチレン、 β -n-ブチルスチレン、 β -tert-
ブチルスチレン、 β -n-ヘキシルスチレン、 β -
n-オクチルスチレン、 β -n-ノニルスチレ
ン、 β -n-デシルスチレン、 β -n-ドデシル
スチレン、等のスチレンおよびその誘導体；エチ
レン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなど
のエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニ
ル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル
などのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピ
オン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエ
ステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エ
チル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-

ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸
n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリ
ル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステア
リル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメ
チルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノ
エチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸
エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチ
ル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチ
ル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチ
ル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチル
ヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-
クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアク
リル酸エステル類；マレイン酸、マレイン酸ハ
ーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエ
チルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビ
ニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘ
キシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなど
のビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビ
ニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-
ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニ

ルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロ
ニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もし
くはメタクリル酸誘導体などがある。これらのモ
ノマーは、単独ないし混合して使用しうる。中で
も、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、また
は他のモノマーと混合して重合性単量体として使
用することが、トナーの現像特性および耐久性の
点で好ましい。

単量体組成物には、融圧ローラ定着における定
着性および耐オフセットを改善するために、バラ
フィンワックスの如きワックス類、低分子量ポリ
エチレン及び低分子量ポリプロピレンの如き低分
子量ポリオレフィン等の融型性を有する低軟化点
化合物（軟化点が好ましくは80～120℃）を
加えることが好ましい。この場合、この低軟化点
化合物の添加量は、重合性単量体100重量部に
対して1～300重量部が好ましい。

低軟化点化合物としては、パラフィン、ワック
ス、低分子量ポリオレフィン、芳香族基を有する
炭性ワックス、脂肪基を有する炭化水素化合物、

天然ワックス、炭素数12以上の長鎖炭化水素類
（ CH_3 、 $\text{-(CH}_2)_n$ 、又は $\text{-(CH}_2)_n$ 、以上の脂
肪族炭素鎖）を有する長鎖カルボン酸、そのエス
テル等を例示し得る。異なる低軟化点化合物を混
合して用いても良い。

この低軟化点化合物としては、具体的には、パ
ラフィンワックス（日本石油製）、パラフィンワ
ックス（日本精煉製）、マイクロワックス（日本
石油製）、マイクロクリスタリンワックス（日本
精煉製）、硬質パラフィンワックス（日本精煉製）、
PE-130（ヘキスト製）、三井ハイワ
ックス110P（三井石油化学製）、三井ハイワ
ックス220P（三井石油化学製）、三井ハイワ
ックス860P（三井石油化学製）、三井ハイワ
ックス210P（三井石油化学製）、三井ハイワ
ックス320P（三井石油化学製）、三井ハイワ
ックス410P（三井石油化学製）、三井ハイワ
ックス420P（三井石油化学製）、炭性ワックス
JC-1141（三井石油化学製）、炭性ワッ
クスJC-2130（三井石油化学製）、炭性ワ

ックスJC-4020（三井石油化学製）、炭性ワ
ックスJC-1142（三井石油化学製）、炭性
ワックスJC-5020（三井石油化学製）；蜜
ロウ、カルナバワックス、モンタンワックス等
を挙げることができる。

単量体組成物中には、無機重合体を生成させる
ために、次のような無機剤を存在させて懸濁重合
してもよい。特に、単量体組成物中に後述するよ
うな（極性）重合体、共重合体又は硬化ゴムを添
加しない場合には、特に、このような無機剤を添
加した方が好ましい。

この無機剤としては、ジビニルベンゼン、ジビ
ニルナフタレン、ポリエチレングリコールジメタ
クリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,
5-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネ
オペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロ
ピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピ
レングリコールジメタクリレート、2,2'-ビ

ス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリロキシフェニル)プロパン、トリメタロールプロパントリメタクリレート、トリメタロールプロパントリアクリレート、テトラメタロールメタントラアクリレート、シブロンおよびベンチルグリコールメタクリレート、フタル酸ジオールなど、一種の重合剤を適宜(必要に応じて2種以上配合して)用いることができる。

これらの重合剤は、使用量が多過ぎるとトナーが熱で硬化しにくくなり融点特性、又は融点安定性が劣ることとなる。また使用量が少な過ぎると、トナーとして必要ないブロッキング性、耐久性などの性質が悪くなり、融点特性において、トナーの一部が熱に完全に硬化しないでローター表面に付着し、次の紙に転写するというオフセット現象を招くことができる。従って、これらの重合剤の使用量は、重合性単体を基準として0.001~15重量% (より好ましくは0.1~10重量%) で使用するのがよい。

この充満量を0.0~20重量%の範囲でトナー中に配合してもよい。さらにトナー粒子相互の融点を防止して流動性を向上するために、テフロン樹脂またはステアリン酸樹脂のような流動性向上剤を配合してもよい。

本発明者の知見によれば、本発明の重合開始剤を使用した場合、生成される重合トナーは融点特性が低下し、高温高湿における融点特性およびブロッキング性が劣化してしうるので、融点特性に優れた重合トナーを製造するためには、實質的に非本発明の重合開始剤を使用することが好ましい。

本発明に使用される重合開始剤は、實質的に非本発明のものであり、好ましくは本発明における實質的に非本発明の重合開始剤とは、重合して本100%に対して1%以下の重合率を有するものであり、好ましくは本100%に対して0.5%以下、特に好ましくは本100%に対して0.2%以下の低重合率を有するものである。重合開始剤が本100%に対して1%を超える溶解

率の重合物は上述した重合性体の他に、必要に応じて他の着色剤を含有してもよい。この着色剤としては、従来より知られている染料、カーボンブラック、カーボンブラックの表面を被覆しているグラフト化カーボンブラックの任意の着色剤が(必要に応じて2種以上配合して)使用可能である。このような着色剤は、重合性単体を基準として0.1~30%含有される。

トナー中には、必要に応じて重合開始剤、流動性改良剤を添加(内装)してもよいが、改良剤を添加(内装)してもよいが、内装する場合は、通常、重合開始剤を重合性単体中に加えるべきである。重合開始剤および流動性改良剤は、トナー粒子と混合(外装)して用いてもよい。

重合開始剤としてはカルボキシ基又は含有基を有する有機化合物の重合開始剤、重合開始剤、ニグロシン等がある。流動性改良剤または融点抑制剤(融点抑制剤)のクリーニング剤としてはコロイダルシリカ、融点改良剤などがある。又、用途の目的で炭酸カルシウム、炭酸セシウム

を含有する場合には、重合開始剤に重合トナー粒子表面に存在する重合開始剤の分解生成物が、重合トナーの融点特性を低下させるので好ましくない。また、本発明で使用する重合開始剤は重合性単体に可溶であり、通常使用する重合開始剤(単体100重量%に対して重合開始剤1~10重量%)では良好に重合性単体に溶解する溶解特性を有することが好ましい。

このような重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロパロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾビスイソプロパロニトリル(AIBN)の類のアゾ基またはアゾ基重合開始剤: ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド

ドの如き過酸化物系重合開始剤が得られる。

また、重合体の分子重および分子重分布を調べる目的で、または反応機構を調べる目的で、二相系またはそれ以上の重合開始剤を混合して使用することも好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~10重量部である。この使用量が0.1重量部未満では、各単量体組成の粒子へ均等に充分な量の重合開始剤を分配したは付与することが困難であり、一方、30重量部を超えると、重合生成物の分子重が低くなり過るとともに、重合反応が不均一に発生する傾向が著しい。

このような重合開始剤は、単量体組成物を過酸化した後に、単量体組成物の粒子を含む分散系に添加することも可能であるが、各単量体組成物の粒子に均等に重合開始剤を分配しない付与する点からは、過酸の単量体組成物中に含有させておくことが好ましい。

過酸重合反応は、通常重合温度50℃以上で行

なわれ、重合開始剤の分解速度を巧みに調整して上記の重合が促進される。固定重合温度が高すぎると、重合開始剤が急激に分解されてしまうので好ましくない。

本発明においては、例えば、形成された単量体組成物の粒子が所定速度を有していることを確認した後に、過酸を含有する水性媒体の添加（例えば55~70℃）を調整して重合反応を進める。

又、単量体組成物に、添加剤として、使用する重合性単量体に相対する割合を有する活性重合体、活性共重合体または乳化剤を添加して重合性単量体を重合すると、好ましい重合トナーを得ることが出来る。

上記活性重合体、活性共重合体または乳化剤は、重合性単量体100重量部に対して0.5~50重量部、好ましくは1~40重量部を添加することが好ましい。この添加量が0.5重量部未満では、充分な類似カプセル構造をとることが難しく、一方、50重量部を超えると、重合性単量体の量が不足して、重合トナーとしての特性が低

下する傾向が少くなる。

活性重合体、活性共重合体または乳化剤を加えた重合性単量体組成物は、前記活性重合体と逆反応性の阻害成分安定剤を分配せしめた水性媒体の水性中に懸濁させ、重合させることが好ましい。即ち、重合性単量体組成物中に含まれるカチオン性またはアニオン性重合体、カチオン性またはアニオン性共重合体またはアニオン性乳化剤は、水性媒体中に分配している逆反応性のアニオン性またはカチオン性の阻害成分安定剤とトナーとなる粒子とで物理的に引き合い、粒子同士の衝突成分安定剤が阻害することにより、粒子同士の衝突を阻害し、安定化せしめる。これに加え、添加した活性重合体、活性共重合体または乳化剤がトナーとなる粒子と物理的に結合する、一般の図のような形態となり、得られた粒子は類似的なカプセル構造を有するようになる。そして、粒子同士の衝突した比較的高分子量の活性重合体、活性重合体または乳化剤は、トナー粒子にブロッキング性、親水性、可溶性、溶解性、溶解性などの特性

質を付与する。

本発明に使用し得る活性重合体（以下において、活性共重合体及び乳化剤を含む）及び阻害性を有する成分の一を以下に例示する。A、活性重合体はGPCで測定した重量平均分子重が8,000~800,000のものが、重合性単量体に良好に反応し、且つ耐久性も有するので好ましく使用される。

(I) カチオン性重合体としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート重合性単量体の重合体、スチレンと重合性単量体との共重合体もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステルと重合性単量体との共重合体がある。

(II) アニオン性重合体としてはアクリロニトリルのニトリル系単量体、重合ビニルエーテルのハロゲン系単量体、アクリル酸の不飽和カルボン酸、不飽和二官能基、不飽和二官能基の化合物の重合体もしくは共重合体、またはスチレンとこれらの単量体との共重合体がある。また、乳化剤

本発明の磁性材料は、
の高分散性に基つき、均一な陰陽電性を示
し、温度特性が高く安定した図像を与えることが
できる。

以下、本発明 製造例、実施例に基づいて更に
具体的に説明するが、これらの実施例は本発明を
なんら限定するものではない。

実施例

ケイ素元素を有する磁性酸化鉄粉の製造例を以
下に示す。

(製造例 1)

硫酸第一鉄 53g を 50 ml の水に溶解し、高気
で加熱して 40℃ 以上の液温を維持しながら、鉄
濃度 2.4 mol/l の溶液を添加し、空気を吹き
込みながら、溶液中の $Fe(II)/Fe(III)$ の
比を 50 に調整した。SiO₂ 品位 38% のケイ
酸ソーダ 580g (SiO₂ 換算値 158.8
g) を 13 ml の水に添加し、溶解して pH 調整をし
た後、前記硫酸第一鉄溶液に添加し、ケイ酸成分
含有の硫酸第一鉄溶液とした。

製造例 1 で、 $Fe(II)/Fe(III)$ の比、ケ
イ酸ソーダの添加量、中和時の残留苛性ソーダ過
量をそれぞれ後記第 1 表のように代えた以外は、
製造例 1 と同様にして、製造例 2~4 の磁性酸化
鉄を得た。第 1 表に示すような BET 比表面積を
有する磁性酸化鉄が得られた。

(比較製造例 1)

製造例 4 において、ケイ酸ソーダ水溶液を添加
しない以外は、製造例 4 と同様にして、磁性酸化
鉄を得た。得られた磁性酸化鉄中のケイ素元素の
存在率は鉄元素を基準として 0.02 重量%であ
った。

を用い、この溶液を上記で得たケイ酸成分含有の
硫酸第一鉄溶液に、機械的に攪拌しながら、
に添加して中和 行ない、水酸化第一鉄スラリー
溶液中の残留苛性ソーダが 2 g/l となるよう調
整した。液温 85℃ を維持しながら、この水酸化
第一鉄スラリー溶液に 3.7 mol/l の量の空気を吹

き込み、5 時間 30 分で反応を終了させた。

次に、このスラリーを濾過し、乾燥して、
ケイ素元素を有する磁性酸化鉄を得た。得られた
磁性酸化鉄中のケイ素元素の存在率を前述したブ
ラズマ発光分光法により測定したところ、ケイ素
元素の存在率は、鉄元素を基準として 0.72 重
量%であった。

上記で得られた磁性粒子の BET 比表面積は
4 m²/g であった。また、この磁性粒子は、
透過型電子顕微鏡による観察測定から、平均粒径
0.25 μm で、ほとんど球形粒子を含まない八
面体形状の粒子であった。

(製造例 2~4)

第 1 表

	製 造 条 件			物 性
	$Fe(II)/Fe(III)$	ケイ酸ソーダの 添加量 (Si/Fe ₂ O ₃ % に 換算して) *	中和条件	
製造例 1	50	0.5	NaOH 2g/l	0.4
製造例 2	80	0.4	同 上	0.0
製造例 3	80	0.3	同 上	0.8
製造例 4	100	0.2	同 上	10.8
比較 製造例 1	100	0	同 上	0.0

* 溶液中の鉄元素がすべて Fe₂O₃ の形をとっていると仮定して計算
した値。

< 処理磁性体 - 1 >

スチレンモノマー	100 部
製造例 - 1 の磁性体	100 部
メチルトリエトキシシラン	1 部

上記処方の各成分を 70℃ に加熱しつつ、超
波分散機 (10 kHz、200 W) にて 30 分間攪

押し、その後70℃で30分静置して、本発明に
用いる「珪珪酸性体-1」のスターを得た。

上記により得た珪珪酸性体スターをガラス板
上に1~200の開口となるように塗布し、乾燥し
て珪珪酸性体からなる塗膜を得た。

20~25℃で、この塗膜にイオン交換水を、
本発明の孔径が200となるように調下した後、18
分後の乾燥角を昭和科学株式会社、乾燥角計に
より測定したところ、130°であった。

ステレンモノマー	15部
n-ブチルアクリレートモノマー	15部
硬化ゴム	8部
(アルベックスCE-450、ヘキスト社)	
ポリブレンE-81	2部
(日立化成株式会社、オリエント化学工業 社)	
パラフィンワックス155'F	8部
(日本ろうそく社)	
上記で得た珪珪酸性体-1	140部
(スター状)	

ウム和剤で乾燥してアミノ酸性シリカを印刷除去
し、更に、水洗、脱水し、乾燥して、珪珪トナー
を得た。

このようにして得た珪珪トナー試料を定置型
子口試験機(SEE)で測定したところ、珪珪トナー
試料に珪珪体は認められなかった。

また、この珪珪トナーの体積平均径は7.5
μm(100μmのアパチャーを使用してコール
タカウンターで測定)であった。この珪珪トナー
を圧力分選機を用いて、体積平均径が、それぞれ
11μm、4.5μmとなるように分選した後、
それぞれの分選のトナー中の珪珪体含有量を、熱
天秤(300℃に加温した)で測定したところ、
いずれも、37.2±1%の範囲内であった。

上記により得た珪珪トナー(分選したもの)ト
ナー100部と、珪珪性シリカ(タラノックス-500、タルコ社)0.8部とを混合
して混合体とした。

この混合体を用い、ヤノン四重写機MP-7
550で回出し(口形成テスト)を行ったところ、

上記混合体の成分を70℃に加温し、TKホセミ
タナー(朝日化学工業)で7000rpmで15
分間回転した。

この混合体の成分を60℃にした後、この混合
体に、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチル
バレロニトリル)8部を加えて回転し、混合体
組成物を回収した。

アミノ酸性シリカ(日本アエロゾール社)アエ
ロゾール3200の100部と、アミノプロ
ピルトリエトキシシラン5部とで珪珪したも
の)8部と、0.1Mの塩3.5部と、
イオン交換水800部とを含む60℃に加温
された水性媒体中に、上記で得た混合体組成物を
TKホセミタナー回転下に投入し、投入後10,
000rpmで15分間回転して、混合体組成物を
回収した。更に回転をバドル刃回転に変えて、
60℃で10分間回転し、混合体組成物の混合を
促進させた。

得られた混合体組成物を含有水性媒体を20℃に
冷却した後、混合体組成物を分離し、水酸化ナトリ

ウム、回収、乾燥ともに良好な回収が得られた。
又、32.5℃、85%の湿度に調整した下におい
て同様に回出しを行ったところ、珪珪体の回収が
得られた。

実施例2

<珪珪酸性体-2>

ステレンモノマー	100部
珪珪酸性体-2の珪珪体	100部
ビニルトリエトキシシラン	1部

上記混合体の成分を上記「珪珪酸性体-1」の
珪珪と同様にして珪珪して、「珪珪酸性体-2」
を得た。この珪珪酸性体-2を用い、上記と同様
にしてイオン交換水に対する乾燥角を測定したと
ころ、131°であった。

実施例1の「珪珪酸性体-1」に代えて、上記
で得た「珪珪酸性体-2」を用いたのは、実施例
1と同様にして混合体組成物を回収し、乾燥し、
混合した後、同様に口過、洗浄、脱水、乾燥を行
ない珪珪トナーを得た。

更に、上記トナーを用い、実施例1と同様にし

て現像剤を得、N P - 7 5 5 0 で顯出しを行ったところ、顯質、濃度ともに良好な顯像が得られた。

実施例 3

<処理磁性体-3>

トルエン 100部

製造例-3の磁性体 100部

ビニルトリメトキシシラン 1部

上記処方の成分を、前記処理磁性体-1と同様にして加温、超音波分散、静置処理を行った。

その後、トルエンを真空乾燥機で取り除き、「処理磁性体-3」を得た。

この「処理磁性体-3」を用い、前記と同様にして接触角を測定したところ、 129° であった。

スチレンモノマー 85部

n-ブチルアクリレート 15部

スチレン-ωメチルアミノエチル

メタクリレート共重合体 10部

(共重合比90:10、

リコーンオイルで処理された正荷電性疎水性コロイダルシリカ0.6重量部を加え、混合して現像剤とした。

この現像剤を用い、キャノン製複写機N P - 3 5 2 5 で顯出しを行ったところ、顯質、濃度ともに良好な顯像が得られた。

実施例 4

<処理磁性体-4>

スチレン 100部

製造例-4の磁性体 100部

ステアリルトリメトキシシラン 1部

上記処方の成分を「処理磁性体-1」の処理と同様に処理して、「処理磁性体-4」を得た。

この「処理磁性体-4」のイオン交換水に対する接触角は、 142° であった。

スチレンモノマー 15部

n-ブチルアクリレートモノマー 15部

スチレン-ωメチルアミノエチル 10部

メタクリレート

(共重合比90:10、 $\bar{M}_w = 40,000$)

重量平均分子量 $\bar{M}_w = 40,000$)

パラフィンワックス155'F 8部

(日本精ろう社製)

処理磁性体-3 70部

(トルエン除去後)

上記処方の成分を70℃に加温し、TK-セミ

キナー(特許機化工業製)で7000rpmで15分間攪拌した。

この混合液の濃度を60℃にした後、この混合液に2,2'-アゾビス- (2,4-ジメチルバレロニトリル) 5gを加え、単量体組成物を調製した。

日本アエロゾール社製アエロゾール#200を5重量部と、イオン交換水600重量部とを含む60℃に加温された水性媒体中に、上記単量体組成物をTK-セミキナー攪拌下に投入し、投入後10,000rpmで15分間分散し、単量体組成物を造粒した。以下実施例1と同様にして、この単量体組成物を重合して磁性トナーを得た。

得られたトナー100重量部に、アミノ変性シ

パラフィンワックス155'F 8部

(日本精ろう社製)

処理磁性体-4 140部

(スラリー状)

上記処方の成分を実施例3と同様に処理してトナーを得た。

このトナーを用い、実施例3と同様にして顯出しを行ったところ、顯質、濃度ともに良好な顯像が得られた。

比較例

スチレンモノマー 100部

比較製造例-1の磁性体 100部

メチルトリエトキシシラン 1部

上記処方の成分を「処理磁性体-1」と同様にして処理して処理磁性体を得た。この処理磁性体のイオン交換水に対する接触角は 50° であった。

上記処理磁性体を用いた他は、以下実施例4と同様にして磁性トナーを得た。

この磁性トナー表面をSEMで観察したところ、表面に磁性体が見られた。この磁性トナーの

体積平均径は $11.0\mu\text{m}$ であり、ブロードな粒度分布であった。この磁性トナーを風力分級機を用いて、体積平均径 $11\mu\text{m}$ 、および $7.5\mu\text{m}$ に分級し、熱天秤でこのように分級されたトナーの磁性体含有量を測定したところ、体積平均径 $11\mu\text{m}$ のトナーにおいては 39% であり、一方、体積平均径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーにおいては、 34% であった。

上記磁性トナー（分級前）を用いた場合は、実施例4と同様にして露出しを行ったところ、露れた面は、顔料も薄いものしか得られなかった。

出願人代理人 渡辺 章



